

W 2105 - 01

**PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE RUBBER PLATE AND PRODUCTION THEREOF AND FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE AND PRODUCTION THEREOF**

**Patent number:** JP7114180  
**Publication date:** 1995-05-02  
**Inventor:** SUZUKI TAKAO; SAKURAI HIDEYOSHI; UENO HARUO; KONISHI ICHIRO; USUI TATSUO  
**Applicant:** NIPPON ZEON CO  
**Classification:**  
- international: C08F222/06; C08F230/02; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/032; G03F7/038; C08F222/00; C08F230/00; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/032; G03F7/038; (IPC1-7): G03F7/027; C08F222/06; C08F230/02; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/038  
- european:  
**Application number:** JP19940083618 19940331  
**Priority number(s):** JP19940083618 19940331; JP19930097147 19930331; JP19930132911 19930511; JP19930232482 19930825

Report a data error here

**Abstract of JP7114180**

**PURPOSE:** To produce the photosensitive composition soluble in a water-based developer, having good photosensitivity, transparency and workability and giving the cured body excellent in transparency and rich in low temp. elastic strength. **CONSTITUTION:** This photosensitive composition incorporates (A) 35-80wt.% phosphorus-containing hydrophilic copolymer obtained by copolymerizing the mixture of monomers of (a) 5-30wt.% phosphate group-containing unsatd. monomer, (b) 40-49wt.% conjugated dienes monomer and (c) 0-50wt.% monoolefins unsatd. monomer except (a), (b) 65-20wt.% thermoplastic elastmer ((A)+(B)=100 pts.wt.), (C) 5-300 pts.wt. photo polymerizable ethylenic unsatd. monomer and (D) 0.1-10 pts.wt. photo polymerization initiator, and the subject photosensitive rubber plate and the subject flexographic printing plate are made of this composition.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2985655号

(45) 発行日 平成11年(1999)12月6日

(24) 登録日 平成11年(1999)10月1日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>  
G 0 3 F 7/032  
C 0 8 F 222/06  
230/02  
G 0 3 F 7/00 5 0 2  
7/027

F I  
G 0 3 F 7/032  
C 0 8 F 222/06  
230/02  
G 0 3 F 7/00 5 0 2  
7/027

請求項の数 5 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-83618  
(22) 出願日 平成6年(1994)3月31日  
(65) 公開番号 特開平7-114180  
(43) 公開日 平成7年(1995)5月2日  
審査請求日 平成10年(1998)3月23日  
(31) 優先権主張番号 特願平5-97147  
(32) 優先日 平5(1993)3月31日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願平5-132911  
(32) 優先日 平5(1993)5月11日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願平5-232482  
(32) 優先日 平5(1993)8月25日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000229117  
日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
(72) 発明者 鈴木 隆雄  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センタ  
ー内  
(72) 発明者 桜井 英嘉  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センタ  
ー内  
(74) 代理人 弁理士 内田 幸男  
審査官 前田 佳与子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物、感光性ゴム版およびその製法並びにフ  
よびその製法

レキソ印刷版お

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 磷酸エステル基含有不飽和  
単量体 5~30 重量%、(b) 共役ジエン系単量体 40  
~90 重量%および (c) (a) 以外のモノオレフィン  
系不飽和単量体 0~50 重量%とからなる単量体混合物  
を共重合させてなるリン含有親水性共重合体 35~80  
重量部、

(B) 熱可塑性エラストマー 65~20 重量部 (但し、  
(A) および (B) の合計は 100 重量部である。)、  
(C) (A) および (B) の合計 100 重量部に対して 10  
5~300 重量部の光重合性エチレン性不飽和単量体、  
および

(D) (A) 及び (B) の合計 100 重量部に対して  
0.1~10 重量部の光重合開始剤を含有することを特  
徴とする感光性組成物。

2

【請求項2】 支持体とその主要面上に形成された請求  
項1の感光性組成物の層からなる積層体である感光性ゴ  
ム版。

【請求項3】 請求項1の感光性組成物を混練し、ダイ  
を通して押し出し、次いでカレンダー処理によって支持  
体上に積層することを特徴とする感光性ゴム版の製造方  
法。

【請求項4】 請求項2の感光性ゴム版を露光した後、  
未露光部分を水性現像液を用いて除去することを特徴と  
するフレキソ印刷版の製造方法。

【請求項5】 請求項4の方法により得られたフレキソ  
印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感光性組成物、感光性ゴ

ム版およびその製法並びにフレキシ印刷版およびその製法に関する。さらに、詳しくいえば、本発明は、リン含有親水性共重合体および熱可塑性エラストマーを含有して成る感光性組成物、それを支持体に積層して成る感光性ゴム版およびこれを用いて得られるフレキシ印刷版並びにこれらを製造する方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、フレキシ印刷用の版材としては、例えば金属版のエッチングによって得られる原版に熱硬化性樹脂を熱プレスして母型としたのち、この母型にゴムを流し込んで加圧することによって製造されるゴム鑄造版や、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの合成ゴムを主成分として、これに末端エチレン性二重結合を有する光重合性モノマーを配合した感光性樹脂組成物を製版して得られる感光性樹脂版などが知られている。

【0003】しかしながら、前者のゴム鑄造版は製版に長時間を要し、かつ製造コストが高いうえ、それ自体の画像再現性に劣るなどの欠点を有している。一方、後者の合成ゴムを主成分とする感光性樹脂版は耐溶性、耐摩耗性及び耐久性に劣るうえ、製版時に現像液として、例えば、1, 1, 1-トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素を使用するために、作業環境の悪化をもたらすなどの欠点がある。

【0004】近年、このような欠点を改良するために、水現像性を有するフレキシ印刷版用感光性樹脂組成物が種々提案されている（特開昭54-110287号公報、特開昭61-22339号公報）。しかしながら、これらの組成物は、その現像処理に水/アルコール/アルカリより成る特殊な現像液を用いねばならず、しかも現像速度が著しく遅いために加熱が必要であるなどの問題があり、実用的ではない。

【0005】また、共役ジオレフィンと $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と所望により用いられるモノオレフィン系不飽和単量体との共重合体と、光重合性不飽和単量体及び光重合開始剤とを含有して成る感光性樹脂組成物が提案されている（特公昭59-29849号公報）。しかしながら、この組成物は、それ以前のものに比べていくつかの利点を有するものの、加工性並びにその硬化物の透明性及び低温時の弾性などについては必ずしも満足できるものでなく、特に寒冷地においては、この組成物を用いて得られた印刷版は硬度が上昇し、フレキシ印刷版として使用できないという問題があった。

【0006】このような問題を解決するために、本発明者らは、先に、共役ジオレフィンと酸性官能基をもつ（メタ）アクリレートと所望により用いられるモノオレフィン系不飽和単量体または多官能性ビニル単量体との共重合体、光重合性不飽和単量体および光重合開始剤を含有して成る感光性樹脂組成物を提案した（特開平4-67041号公報）。しかしながら、この感光性組成物

は、透明性及び低温時の弾性などについては改善されたものの、（1）アルカリ水溶液による印刷版形成時の洗い出し（現像時の未露光部分の溶解・除去をいう。）に要する時間、（2）折り曲げ時のクラック（ひび）を防止するに足る版の強度などの点では必ずしも満足のいくものではなかった。

【0007】また、近年、大気汚染防止の観点から、フレキシ印刷においても水性のインキが溶剤系のインキに代えて用いられているが、このとき使用されるフレキシ版には、水性インキにより膨潤しないことが要求される。ところが、現像液としてアルカリ水溶液を用いる感光性組成物では、そのアルカリ現像性と得られるフレキシ印刷版の耐水性インキ性とを両立させることは困難であった。

【0008】この対策として、本発明者らは、アクリレート系化合物などのモノオレフィン系不飽和単量体単位を主骨格とし、磷酸エステル基含有不飽和単量体単位、さらに所望により多官能性ビニル単量体単位を含有してなるリン含有親水性共重合体と光重合性不飽和単量体と光重合開始剤とを含有してなる水現像用感光性組成物を開発した。しかしながら、この感光性組成物は洗い出し性（現像時の未露光部分の溶解・除去の効率）については改善されたものの、得られる印刷版は強度がまだ十分ではないうえ、水性インキによって膨潤しやすく、上記の問題点は解決されていなかった。

【0009】さらに、感光性組成物の表面は一般に粘着性が強く、そのため、その表面に直接ネガフィルムまたはポジフィルム（以下、これらを総称して「原画フィルム」ということがある。）を貼り付けると、原画フィルムとの間に気泡が入り込み、露光された活性光が乱屈折されるため、感光層の露光が不十分となり、その結果、レリーフの再現性が低下するうえ、感光層表面と粘着した原画フィルムは再利用ができないなどの問題が生じる。

【0010】このような問題を解決する方法として、感光性組成物の表面にスリップフィルム（被覆材）と称される薄膜を被覆することが行なわれており、このような被覆材としてはポリアミドやセルロース誘導体などが従来用いられてきた。この被覆材は、露光後の感光層の未露光部分の除去の際に、これと一緒に溶解除去される必要があるが、従来使用されてきた被覆材はハロゲン化炭化水素現像液では容易に溶解除去できるものの、水不溶性または水難溶性であるために、水性現像液を使用する感光性樹脂版には適用することが困難であった。

【0011】ところで、感光性組成物のシート成形には、従来、例えば、混合ミルで混練した後、熱プレスおよびカレンダーで処理してシートにする方法や、組成物の溶液を型枠の中に流し込んだ後、溶媒を加熱除去する溶媒キャスト法が採用されている。しかしながら、前者の方法では、シート表面の平滑性及び厚み精度が不十分で

あった。また、後者の方法では、シート中に気泡が残ったり、組成物の均一性が損なわれるという問題があった。

【0012】また、最近では、組成物のシート成形時のカレンダー処理に押出機を使用することが行なわれているが、この方法では、押出機における熔融・混練温度やシート成形温度が高いため、ダイの幅よりシート幅が狭くなる所謂ネックイン現象が起きるという問題があった。また、成形温度が高いために所謂リップ成形ができないので、カレンダーロール中で組成物の溜り（バンク）を作ったうえで成形する方法を採らざるを得ないが、その結果、シート成形後に収縮を起こす等の問題があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的の一つは、水性現像液に可溶であり、良好な感光性、透明性および加工性を有するとともに、これを露光によって硬化したときに、透明性に優れ、低温時における弾力性に富んだ硬化物を与える感光性組成物を提供することにある。また、本発明の第二の目的は、原画フィルムとの粘着が防止され、水性現像液で容易に現像することができる感光性ゴム版を提供することにある。

【0014】さらに、本発明の第三の目的は、ネックイン現象やシート成形後の収縮を引き起こさず、表面の平滑性や厚み精度に優れた、感光性ゴム版を製造する方法を提供することにある。さらに、本発明の第四の目的は、レリーフ画像再現性に影響するフレキソ印刷版の版強度および耐水性インキ性が改善され、実際のフレキソ印刷にも好適に使用可能なフレキソ印刷版およびその製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、(1) 水性現像液で現像可能な感光性組成物として、洗い出し性と得られる印刷版の強度とを両立させるには、感光性組成物を構成する共重合体の主骨格を疎水性とするとともにそれに親水性基を導入すると効果的であること、(2) 親水性基として磷酸エステル基を使用すると、感光性組成物の加工性、洗い出し性およびフレキソ印刷版の耐水性インキ性が優れること、(3) 上記親水性共重合体と疑似架橋性をもったブロック共重合体を併用すると、他の要求特性を損なわずに、実用的な版強度を有するフレキソ印刷版が得られること、(4) 上記親水性共重合体を使用することにより、感光性組成物のシート成形工程の温度を下げる事が可能であり、この温度低下によりネックイン現象が改善され、リップ成形が可能となることを見出した。

【0016】本発明は、かかる知見に基いて更に研究を進めた結果、完成したものである。すなわち、本発明に

よれば、

1. (A) (a) 磷酸エステル基含有不飽和単量体5～30重量%、(b) 共役ジエン系単量体40～90重量%および(c) (a) 以外のモノオレフィン系不飽和単量体0～50重量%とからなる単量体混合物を共重合させてなるリン含有親水性共重合体35～80重量部、

(B) 熱可塑性エラストマー65～20重量部（但し、(A) および(B) の合計は100重量部である。）、

(C) (A) および(B) の合計100重量部に対して5～300重量部の光重合性エチレン性不飽和単量体、および(D) (A) 及び(B) の合計100重量部に対して0.1～10重量部の光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性組成物、

【0017】2. 支持体とその主要面上に形成された上記の感光性組成物の層からなる積層体である感光性ゴム版、

3. 上記の感光性組成物を混練し、ダイを通して押し出し、次いでカレンダー処理によって支持体上に積層することを特徴とする感光性ゴム版の製造方法、

4. 上記の感光性ゴム版を露光した後、未露光部分を水性現像液を用いて除去することを特徴とするフレキソ印刷版の製造方法、および

5. この方法により得られたフレキソ印刷版が提供される。

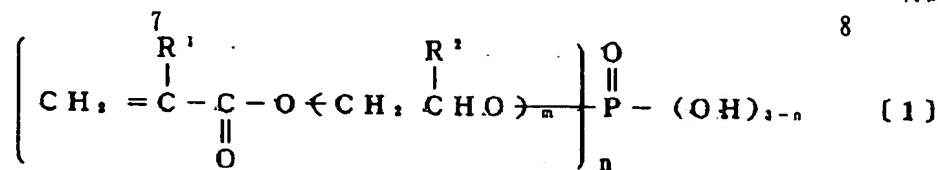
【0018】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の感光性組成物は、(A) 成分としてリン含有親水性共重合体、(B) 成分として熱可塑性エラストマー、(C) 成分として光重合性不飽和単量体および(D) 成分として光重合開始剤を含有することが必要である。

【0019】本発明において使用するリン含有親水性共重合体(A)は、(a) 磷酸エステル基含有不飽和単量体5～30重量%、(b) 共役ジエン系単量体40～90重量%、(c) (a) 以外のモノオレフィン系不飽和単量体0～50重量%、および(d) 所望により多官能性ビニル単量体10重量%以下から成る単量体混合物を共重合させて得られる。

【0020】(a) 成分の単量体に含有される磷酸エステル基は、本発明の感光性ゴム版を露光後、アルカリ水溶液により現像する際、感光性組成物の未露光部分の水の中への分散を促進する役割を果たす。これは磷酸エステル基中の磷酸部分がアルカリ水溶液と接触することにより、該感光性組成物が膨潤することによるものと考えられる。また、他の酸性および親水性官能基を用いた場合に比べ、水性インキによるフレキソ印刷版の膨潤が少ない。これは該官能基中のエステル部分の作用によるものと推定される。

【0021】本発明において使用する磷酸エステル基含有不飽和単量体としては、一般式(1)

〔化1〕



で表される磷酸モノエステルまたは磷酸ジエステルを用いることができる(式中の $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$ は水素原子、メチル基、ハロメチル基などの置換基を有していてもよい炭素数3以下の低級アルキル基、 $m$ は1~23の整数、 $n$ は1または2を表す。)

【0022】前記一般式〔1〕で表される磷酸エステル基含有不飽和単量体の具体例としては、磷酸エチレンアクリレート、磷酸トリメチレンアクリレート、磷酸プロピレンアクリレート、磷酸テトラメチレンアクリレート、磷酸(ビス)エチレンアクリレート、磷酸(ビス)トリメチレンアクリレート、磷酸(ビス)テトラメチレンアクリレート、磷酸ジエチレングリコールアクリレート、磷酸トリエチレングリコールアクリレート、磷酸ポリエチレングリコールアクリレート、磷酸(ビス)ジエチレングリコールアクリレート、磷酸(ビス)トリエチレングリコールアクリレートおよびこれらに対応するメタクリレート；等が挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】これらのうち、磷酸エチレンアクリレート、磷酸プロピレンアクリレートおよびこれらに対応するメタクリレートが好ましく、更に好ましくは、磷酸エチレンメタクリレートである。この(a)成分の磷酸エステル基含有不飽和単量体は、単量体混合物全量に基き5~30重量%、好ましくは5~20重量%の割合で用いる。この量が5重量%未満では、本発明により得られる感光性組成物の洗い出し性が低下する。一方、30重量%を超えると洗い出し性は良好となるものの、感光性組成物の加工性やフレキシ印刷版の耐水性インキ性が低下する傾向がみられる。

【0024】(b)成分の共役ジエン系単量体は、本発明で使用する共重合体の主骨格となるもので疎水性である。この単量体を用いることにより、弾性および耐水性インキ性の改善されたフレキシ印刷版が得られる。その機構は、この単量体を用いて得られる共重合体が疎水性であるため、現像液および水性インキの影響を受けにくいことによるものと考えられる。

【0025】本発明で使用する共役ジエン系単量体としては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記共役ジエンの中でも1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましい。この(b)成分の共役ジエン系単量体は、単量体混合物全量に基き40~90重量%、好ましくは50~80重量%の割合で用い

る。この量が90重量%を超えると得られるフレキシ印刷版の弾性は向上するものの、この単量体自体が疎水性であるために、感光性組成物の洗い出し性および得られるフレキシ印刷版の親水性が低下する。一方、40重量%未満では、フレキシ印刷版の強度が不十分となる。

【0026】次に、(c)成分のモノオレフィン系不飽和単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのアクリル酸エステル類、これらに対応するメタクリル酸エステル類；例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体；エチリデンノルボルネン、プロベニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの非共役ジエン；塩化ビニル；などが挙げられる。これらは用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】これらのモノオレフィン系不飽和単量体は、単量体混合物全量に基き0~50重量%、好ましくは10~40重量%の割合で用いることが、他の物性とのバランスの点から望ましい。使用量が多すぎると共重合体(A)中の磷酸エステル基含有不飽和単量体および共役ジエン系単量体の量が減り感光性組成物の現像性や得られる印刷版の耐水性インキ性が低下する。

【0028】本発明においては、感光性組成物の透明性や加工性を高め、フレキシ印刷版に強度および弾性を付与するために、場合により(d)成分として、多官能性ビニル単量体を用いてもよい。この単量体は、1分子中に重合性不飽和結合を2個以上含有し、かつその反応性が等価である化合物であって、このようなものとしては、例えばエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレングリコールジアクリレートなどの多価アルコールのアクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類；ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼンなどの多官能性芳香族ビニル単量体；が挙げられる、なかでもエチレングリコールジメタクリレートおよびジビニルベンゼンが好ましい。これらの多官能性ビニル単量体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの単量体は、単量体混合物全量に基き10重量%以下の割合で用いるのが好ましい。

【0029】上記共重合体の製法は、特に制限されないが、通常、乳化共重合により製造することができる。共重合体の分子量は、特に限定はされないが、得られる感光性組成物の強度および加工性の観点から、通常、数平均分子量で10,000~500,000の範囲であり、好ましくは、20,000~200,000の範囲である。分子量の調節方法は特に制限はないが、通常、分子量調節剤が用いられ、その使用量は、分子量調節剤の種類、所望の分子量に応じて適宜選定すればよい。分子量調節剤としてメルカプタンを使用する場合には、全単量体混合物の合計100重量部当たり、好ましくは0.1~5重量部の範囲で選ばれる。

【0030】(A)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分との合計100重量部に対して35~80重量部、好ましくは40~70重量部である。従って、(B)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分との合計100重量部に対して65~20重量部、好ましくは60~30重量部である。(A)成分の量が35重量部未満では感光性組成物の親水性および洗い出し性が改良されないし、80重量部を超えると感光性組成物の洗い出し性は良好となるものの、感光性組成物の加工性およびフレキシ印刷版の耐水性インキ性が低下する。

【0031】本発明の感光性組成物において、(B)成分として用いられる熱可塑性エラストマーは、同一分子内に結晶相と非結晶相を併せもつ所謂結晶性ポリマーであればよく、熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体、結晶性1,2-ポリブタジエン、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマーを例示することができる。

【0032】中でも、熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体が好ましい。本発明で好適に使用できる熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体は、少なくとも2個の熱可塑性非エラストマー状重合体ブロックおよびこれらの非エラストマー状重合体ブロックを、エラストマーブロックを介して結合した熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体であって、熱可塑性非エラストマー状重合体ブロックをX、エラストマーブロックをYで表すとき、少なくとも1個のX-Y-XまたはX-Y-Z-Y-Xで表される単位を有するものであり、例えば、一般式(X-Y)<sub>n</sub>-X、(Y-X)<sub>m</sub>-Y、(X-Y)<sub>n</sub>、(X-Y)<sub>n</sub>-Zで示すことができる。但し、Zはカップリング剤残基を示し、nは1~10、mは2~7の整数である。

【0033】熱可塑性非エラストマー状重合体ブロックXとエラストマーブロックYとの割合は、ブロック共重合体がエラストマーとなる範囲、すなわち、共重合体中の熱可塑性非エラストマー状重合体ブロックXの割合が5~50重量%、好ましくは10~40重量%の範囲にあるのが望ましい。重合体ブロックXの割合が50重量%を超えるとブロック共重合体がエラストマーとなり

くいため、感光性組成物およびフレキシ印刷版に十分なゴム弾性をもたせることが困難となる。一方、5重量%未満ではブロック共重合体が室温でゴム状となるため、フレキシ印刷版は収縮が起きやすく、寸法安定性に欠けたものとなる。

【0034】本発明において特に好適に使用できる熱可塑性非エラストマー状ブロック共重合体Xは、数平均分子量が2,000~100,000、好ましくは5,000~50,000であり、ガラス転移温度が25℃以上、好ましくは50℃以上のものであり、一方、エラストマー状ブロックは、数平均分子量が25,000~1,000,000、好ましくは30,000~300,000であり、ガラス転移温度が10℃以下、好ましくは0℃以下のものである。

【0035】本発明において特に好適に使用できる熱可塑性非エラストマー状ブロック共重合体は、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチルスチレンなどのモノビニル芳香族単量体の1種以上の重合体もしくは共重合体またはこれらの単量体と共重合可能な単量体との共重合体である。一方、エラストマー状ブロックYとは、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエンの単独重合体もしくは共重合体またはこれらの単量体と共重合可能な単量体との共重合体である。

【0036】このような熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体の具体例としては、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)、(ポリスチレン-ポリブタジエン)、Si、(ポリスチレン-ポリイソプレン)、Si、これらの水素添加物、これらのマレイン酸変性体を示すことができる。これらの中でも、熱可塑性非エラストマーブロックXがポリスチレンであり、エラストマー重合体ブロックYがポリブタジエンあるいはポリイソプレンであるものが特に好ましく使用される。この(B)成分の熱可塑性エラストマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】この熱可塑性エラストマーを用いることにより、本発明の感光性ゴム版の露光前後のシートの強度が改良される。その理由はブロック共重合体の場合は疑似架橋構造による補強効果によって、また、結晶性ポリマーの場合は結晶相の拘束構造による補強効果によって強度の改良がされるためと推定される。この(B)成分に代えて上記熱可塑性エラストマー以外のエラストマーのみを用いても、得られるフレキシ印刷版は寸法安定性に劣り、場合によっては、感光性ゴム版の収縮によりアルカリ水溶液での洗い出しができないこともある。

【0038】なお、必要に応じて、熱可塑性エラストマー以外の重合体を、本発明の目的が損なわれない範囲で

10

20

30

40

50

併用してもよい。このような重合体の例としては、ブタジエン重合体、イソブレン重合体、クロロブレン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-クロロブレン共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-クロロブレン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-イソブレン共重合体、アクリル酸メチル-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-クロロブレン-スチレン共重合体、エピクロルヒドリン重合体、エピクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体、エピクロルヒドリン-プロピレンオキシド共重合体、エピクロルヒドリン-ゴム、塩素化ポリエチレン、塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン共重合体、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレン-ゴム、アクリル酸エチル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸ブチル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸ブチル-スチレン-アクリロニトリル共重合体などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0039】本発明の感光性組成物において、(C)成分として用いられる光重合性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル化合物；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、 $t$ -ブチルアクリレートなどの炭素数1~23のアルキルアルコールのアクリレート類および対応するメタクリレート類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシア

10

20

30

40

50

ルアミドなどのアクリルアミド類および対応するメタクリルアミド類；エチレングリコールジアクリレート、ポリアルキレングリコール（アルキレングリコール単位2~23個）のグリコールのジアクリレート類および対応するメタクリレート類；グリセリン、ペンタエリスリール、トリメチロールアルカン、テトラメチロールアルカン（アルカンとしてはメタン、エタン、プロパン）などの三価以上の多価アルコール類のジアクリレート、トリアグリレート、テトラアグリレート、オリゴアグリレート類および対応するメタクリレート類；2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートなどの酸性官能基をもつアクリレート類および対応するメタクリレート類；等が挙げられる。これらの光重合性エチレン性不飽和単量体は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0040】本発明においては、上記光重合性エチレン性不飽和単量体の配合量は、前記(A)成分と(B)成分との合計100重量部当たり、5~300重量部、好ましくは10~200重量部の範囲である。この量が5重量部未満では活性光による感光性組成物の硬化が不十分となるため、得られるフレキシ印刷版は機械的物性に劣るものとなるおそれがあるし、300重量部を超えるとフレキシ印刷版のゴム弾性および耐溶剤性が低下する傾向がみられ、好ましくない。

【0041】本発明の感光性組成物において(D)成分として用いられる光重合開始剤としては、通常、光反応開始剤として用いられる化合物、例えば、ジアセチル、ベンジルなどの $\alpha$ -ジケトン類；ベンゾイン、ピバロインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；アントラキノン、1,4-ナフトキノンなどの多核キノン類；などが挙げられる。これらの光重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0042】光重合開始剤(D)の配合量は、前記(A)成分と(B)成分との合計100重量部当たり、0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部の範囲である。この量が0.1重量部未満ではフレキシ印刷版作製時の活性光による硬化が不十分となるし、10重量部を超えても添加した光重合開始剤のすべてが反応に関与するのではないので不経済であるうえ、照射された活性光の吸収により、光に対する反応速度が遅くなる傾向がみられ、好ましくない。

【0043】本発明の感光性組成物には、必要に応じ、前記(A)~(D)成分以外に、通常用いられている他の成分を配合することができる。このような成分としては、可塑剤や保存安定剤などが挙げられる。可塑剤としては、例えば、ナフテン油やパラフィン油のような炭化

水素油；分子量3,000以下の低分子量ポリスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、石油樹脂；ポリアクリレート；ポリエステル樹脂；ポリテルペン樹脂；ポリイソブレンおよびその水添物；液状1,2-または1,4-ポリブタジエンおよびその末端変性物；並びにこれらの水酸化物またはカルボキシル化物；液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体およびこれらのカルボキシル化物；液状スチレン-ブタジエン共重合体；などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0044】これらの可塑剤は、感光性組成物の流動性を向上させるので、感光性組成物各成分の均一化を容易にし、感光性組成物からのシート成形を容易にする効果がある。また、感光性ゴム版を現像する際の未露光部分の除去を促進し、さらに露光部分の硬さを調整する効果をも有する。可塑剤の添加量は、所望の特性に応じて、通常前記(A)成分と(B)成分との合計100重量部当たり、5~200重量部、好ましくは5~100重量部の範囲で選ばれる。

【0045】保存安定剤としては、例えば、ヒドロキノ 20  
ン、p-メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロールなどのフェノール類；ベンゾキノン、p-トルキノン、p-キシロキノンなどのキノン類；フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミンなどのアミン類；などを挙げることができる。これらの保存安定剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、その添加量は、通常、前記(A)成分と(B)成分との合計100重量部当たり、0.01~2重量部の範囲で選ばれる。

【0046】本発明の感光性組成物は感光性に優れており、従ってフレキソ印刷版用の他に、フォトレジスト用やスクリーン印刷のスクリーン用、さらには塗料、コーティング剤、接着剤、フィルム、シート状物、含浸物、その他の成形品などに好ましく利用することができる。

【0047】本発明の感光性組成物の調製方法は、特に限定されず、例えば、ニーダーやロールミルなどの混練機を用いて混練すればよく、また、混練の順序にも特に制限はないが、好ましい方法の一例として以下に述べる方法を挙げることができる。まず、(A)成分の親水性共重合体の顆粒化物と(B)成分の熱可塑性エラストマーの顆粒化物とを混合する。このときの混合機としては、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等が好適である。この混合物をホッパーに入れ、ホッパー下部よりコンペアー等で押出機のホッパー口に供給する。この両共重合体の混合物は、押出機のバレルで加熱されるとともに、スクリュで混練されて均一に熔融混合される。

【0048】次に、(C)成分の光重合性エチレン性不飽和単量体と(D)成分の光重合開始剤、および必要に応じて使用されるその他の配合剤を混合して得られる混

合物を、ポンプ等を用いて、押出機の間部位より押出機中に圧送し、押出機内部で上記両共重合体の均一混合物とその他の配合剤等の混合物とを均一に混練する。これによって、本発明の感光性組成物を得ることができる。なお、使用する押出機は熔融、混合、移送の機能を有した2本のスクリュを配した、二軸押出機が好適である。

【0049】本発明の感光性組成物をシート状に成形する方法は、特に限定されず、例えば、感光性組成物を押出機、プレス、カレンダーなどの成形機を用いて所望の厚さのシートとすればよい。また、感光性組成物をクロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランなどの適当な溶媒に溶解させ、この溶液を枠型の中に注入し、次いで溶剤を蒸発させることによって、シートを調製することができる。

【0050】これらのシートを加熱プレス、押出しまたはカレンダー処理することにより、厚み精度の高いシートが得られ、このものは感光性ゴム版の材料として好ましく使用することができる。本発明の感光性組成物からシート状の感光性組成物を好適に製造するには、均一に混練された感光性組成物を押出機からダイに移送する。ダイを通過することにより、この組成物は所定の厚みおよび幅に圧延されて予備的にシート成形される。次いで、このダイを通過したシートは、カレンダーニップ中に送られ、2個の平滑かつ偏平な表面のカレンダーロールの間で圧延処理される。

【0051】カレンダーニップの前にダイを通過させることにより、カレンダーニップだけで厚みを調整する場合よりも、感光性組成物のシートの平滑性、厚み精度を大幅に改善することができる。感光性組成物を通過させるときのダイ温度は、感光性組成物の組成を勘案して適宜選定すればよいが、好適なダイ温度は150℃以下、さらに好ましくは140℃以下である。150℃を超えると組成物が着色したり、現像液による洗い出し時間が長く掛かるようになったり、得られるフレキソ印刷版の原画再現性が低下したりする等の問題が生じる。本発明の感光性組成物は、特定の親水性共重合体を含有しているので、ダイ温度を低く設定することが可能である。

【0052】本発明の感光性ゴム版は、シート状の感光性組成物を支持体の主要面上に積層してなる。支持体は通常、可撓性フィルムまたはシートから成り、場合により離型層または接着剤もしくはプライマーの下塗り層を有する。本発明において、支持体は、フレキソ印刷版に通常用いられているものであれば特に制限なく使用することができる。その例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルムなどの可撓性フィルム；天然ゴム、合成ゴム、軟質塩ビなどの弾性体状組成物を裏貼りした上記シート 50  
などがあげられる。

【0053】本発明の感光性ゴム版には、さらにカバーフィルムを設けることができる。カバーフィルムは可撓性カバーフィルムおよび場合により用いられるスリップフィルムよりなる。可撓性カバーフィルムは感光性組成物層のプロテクターフィルム層を構成するもので、可撓性フィルムから成り、場合により離型層を有する。可撓性カバーフィルムは通常用いられているものであれば特に制限なく使用することができる。その例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルムが挙げられる。フィルムの厚さは通常、75~200 $\mu$ m、好ましくは100~150 $\mu$ mである。75 $\mu$ m未満ではプロテクターフィルムとしては強度が不足し、成形した感光性ゴム版が変形し易い。また、200 $\mu$ mを超えるとフィルム強度が強すぎ、感光性組成物からのシートの成形が困難になる。

【0054】シート状の感光性組成物の表面に支持体またはカバーフィルムを積層するには、従来公知の方法を採用すればよい。支持体またはカバーフィルムをシート状感光性組成物の両面に同時に積層してもよく、また、いずれか一面のみに支持体またはカバーフィルムを積層した後、他面に積層してもよい。積層は、通常、カレンダーロールを用いて行なう。また、本発明の感光性ゴム版において、非粘着性の水溶性ポリマーの薄層を、感光性組成物層の被覆層として設けることができる。

【0055】感光性組成物の表面は、一般に粘着性が強く、そのため、その表面に直接原画フィルムを貼ると、感光性組成物とフィルムとの間に気泡が入り込み、活性光の乱屈折が起きて、感光層の露光・硬化が進まず、結果としてレリーフの再現性が悪化するうえ、感光性組成物層表面と粘着した原画フィルムは再利用ができないなどの問題が生じる。

【0056】このような問題を解決する方法として、感光性組成物の表面にスリップフィルム（以下「被覆材」ということがある）と称される薄膜を被覆することが知られている。このような被覆材の層を設けることにより、原画フィルムと感光性組成物との粘着が抑えられ、かつ原画フィルムを繰り返し使用することが可能となる。このような被覆材としては、ポリアミドやセルロース誘導体などがすでに広く用いられている。

【0057】一方、被覆材は、露光後に感光層の未露光部分を除去する際、一緒に溶解除去されなければならない。しかしながら、上記公知の被覆材は、従来のハロゲン化炭化水素を現像液に用いる感光性組成物には好適に使用できるものの、水不溶性若しくは水難溶性であるために、水現像型感光性組成物には適用することが困難であった。本発明においては、被覆材として水溶性ポリマーを使用することにより、上記のような問題のない被覆材層を設けることができる。

【0058】本発明において使用できる水溶性ポリマー

としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンイミンおよびこれらの誘導体を例示することができるが、ポリビニルアルコールが好ましい。中でも、けん化度が60~100モル%のものが好ましく、けん化度が65~80モル%で、かつ、温度20℃においてヘブラー粘度計で測定した粘度が10c p以下のポリビニルアルコールが特に好適である。

【0059】感光性組成物に被覆材を被覆させる方法としては、特に限定はされないが、通常は、被覆材溶液を、予めプロテクターフィルム上に、バーコーター、アプリケーションターなどを用いて塗布した後、乾燥して被覆材層を形成し、次いで被覆材層が感光性組成物の表面と密着するように積層し、ローラーなどを用いて加圧し、密着させる。

【0060】被覆材の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、乾燥後で10 $\mu$ m以下となるように調整する。10 $\mu$ mを超えると原画フィルムとの密着不良が起きやすく画像再現性が損なわれる場合がある。また、0.5 $\mu$ m未満では原画フィルムの粘着を防止する効果が得られない場合がある。上記方法により得られた感光性組成物と支持体またはカバーフィルムとの積層物（感光性ゴム版）を所望の大きさに切断する。

【0061】本発明の感光性ゴム版を用いてフレキソ印刷版を製造するには、従来の方法を採用することができる。すなわち、感光性ゴム版の支持体で積層されたほうの面を、通常、フレキソ印刷版の製版に用いられる紫外線ランプで、フロア形成のために露光し、その後、反対側の面のカバーフィルムを剥離し、感光性組成物層に原画フィルムを載置し、真空ポンプで減圧することによって両者を密着させた状態で、像様露光する。

【0062】本発明における感光性組成物の未露光部分の除去は従来の水系現像液による現像と同様に行うことができる。すなわち、常法に従い像様露光した感光性組成物を、現像機に充填した現像液と接触させ、ブラシにより未露光部分を掻き落とす。現像に要する時間は、使用する感光性組成物の厚みやレリーフの深さ（溶出する厚み）、製版したい印刷版の精度にもよるが、通常、5~20分である。

【0063】本発明の感光性ゴム版は、希アルカリ水溶液ばかりでなく、アルカリ水溶液とアルコールやケトンなどとの混合溶剤、またはハロゲン系有機溶剤とアルコールやケトンとの混合溶剤によっても現像することができる。希アルカリ水溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；アンモニア；炭酸リチウムなどの弱酸のアルカリ金属塩；などが挙げられる。

【0064】また、本発明の感光性ゴム版は、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド等のカチオン性界面活性剤やアルキルアミノカルボン酸塩等の両性界面活性剤

でも現像することができるが、特にアニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤を用いて現像するのが好ましい。アニオン性界面活性剤としては、特に制限なく公知のものを使用することができる。その例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩が挙げられる。

【0065】また、ノニオン性界面活性剤も、特に制限なく公知のものを使用することができる。その例としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等、ポリオキシエチレン鎖を分子内に有し界面活性能を有する化合物、さらにはソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミドが挙げられる。

【0066】これらの中でも、現像性、フレキシ印刷版の原画の再現性の他、現像装置を汚染しないこと、人体および作業環境への悪影響のないこと、等の観点から、脂肪酸アルカノールアミドが好ましく、現像性および界面活性剤自体の水溶性の点で、1:2モル型の脂肪酸アルカノールアミドが最も好ましい。1:2モル型の脂肪酸アルカノールアミドの例としては、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミドなどが挙げられる。なお、1:1モル型の脂肪酸アルカノールアミドの例としては前記の脂肪酸ジエタノールアミドに対応する脂肪酸モノエタノールアミドが挙げられる。

【0067】現像液の濃度は、現像が可能である限りは特に制限されないが、アルカリ水溶液を使用した場合は、通常、0.1~4重量%、界面活性剤水溶液を使用した場合は、有効成分の濃度が、通常、0.5~20重量%である。濃度が低すぎると現像性が低下して、未露光部分の除去が困難になり、得られる印刷版は原画の再現性に劣るものとなる。一方、濃度が高すぎる場合は、現像性は変わらないが、水によるすすぎや現像後の廃液の処理に多大な労力を要する。

【0068】現像温度は室温でもよいが、温度を上げることにより現像に要する時間が短縮できる。しかしながら、90℃を超える場合は、使用する現像装置にもよるが、水が蒸発し易くなって現像液の濃度が変化し、火傷の危険が生じる。好ましい温度は40~70℃である。本発明においては、現像後の印刷版を直ちに、例えば70℃の温風で10~20分間、乾燥して使用することもできるが、未露光部分が除去された面を水ですすいで現像液を取り除くことによって、原画の再現性により優れた印刷版とすることができる。また、必要に応じて印刷面の粘着性を低減させる等の目的で、未露光部分が除去された面を、像露光と同一の光源を用いて後露光した

り、ハロゲンで処理してもよい。

【0069】本発明の好ましい態様を列挙すると以下のとおりである。

1. (A) (a) 磷酸エステル基含有不飽和単量体5~30重量%、(b) 共役ジエン系単量体40~90重量%および(c) (a) 以外のモノオレフィン系不飽和単量体0~50重量%とからなる単量体混合物を共重合させてなるリン含有親水性共重合体35~80重量部、

(B) 熱可塑性エラストマー65~20重量部(但し、(A) および(B) の合計は100重量部である。)、

(C) (A) および(B) の合計100重量部に対して5~300重量部の光重合性エチレン性不飽和単量体、並びに(D) (A) および(B) の合計100重量部に対して0.1~10重量部の光重合開始剤を含有する感光性組成物。

【0070】2. (A) 成分が、(a) 磷酸エステル基含有不飽和単量体5~20重量%、(b) 共役ジエン系単量体50~80重量%および(c) (a) 以外のモノオレフィン系不飽和単量体10~40重量%とからなる単量体混合物を共重合させてなるリン含有親水性共重合体である上記1の実施態様。

【0071】3. (A) 成分が、(a) 磷酸エステル基含有不飽和単量体5~30重量%、(b) 共役ジエン系単量体40~90重量%、(c) (a) 以外のモノオレフィン系不飽和単量体0~50重量%および(d) 多官能性ビニル単量体10重量部以下とからなる単量体混合物を共重合させてなるリン含有親水性共重合体である上記1の実施態様。

【0072】4. (B) 成分の熱可塑性エラストマーが、熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体である上記1~3のいずれかの実施態様。

5. 熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体が熱可塑性非エラストマー状ブロック共重合体とエラストマー状ブロックとからなるものである上記4の実施態様。

【0073】6. 熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体がポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体またはポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体である上記5の実施態様。

7. (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分および(D) 成分の量が、それぞれ、40~70重量部、60~30重量部、10~200重量部及び1~5重量部である上記1~6のいずれかの実施態様。

【0074】8. 支持体とその主要面上に形成された上記実施態様1~7のいずれかの感光性組成物の層からなる積層体である感光性ゴム版。

9. 感光性組成物層の上に、水溶性ポリマーからなる被覆層が設けられている上記8の実施態様。

【0075】10. 水溶性ポリマーがポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリア

クリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンイミンおよびこれらの誘導体からなる群れから選ばれる上記9の実施態様。

11. 水溶性ポリマーがポリビニルアルコールである上記9の実施態様。

12. ポリビニルアルコールがけん化度60~100モル%のものである上記11の実施態様。

【0076】13. ポリビニルアルコールがけん化度65~80モル%、かつ、温度20℃におけるヘプラー粘度計による粘度が10cP以下である上記11の実施態様。

14. 上記実施態様1~7のいずれかの感光性組成物を混練し、これをダイを通して押し出し、次いで、カレンダー処理して支持体上に積層することからなる感光性ゴム版の製造方法。

【0077】15. ダイの温度が150℃以下である上記14の実施態様。

16. 上記実施態様8~13の感光性ゴム版を像露光した後、未露光部分を水性現像液を用いて除去することからなるフレキソ印刷版の製造方法。

【0078】17. 水性現像液がアニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤から選ばれる上記16の実施態様。

18. ノニオン性界面活性剤が脂肪族アルカノールアミドである上記17の実施態様。

19. 上記実施態様16~18の方法により得られたフレキソ印刷版。

【0079】

【発明の効果】本発明の感光性組成物は、感光性、加工性およびアルカリ可溶性に優れ、これから得られる露光・硬化物は、耐水インキ性、透明性、強度および低温時のゴム弾性に優れるなどの特徴を有し、水現像可能な感光性ゴム版用材料として好適に用いられる。

【0080】また、本発明によって得られる感光性組成物は、感度が高いので露光時間が短くてすみ、かつ、現像液に対する溶解性が極めて高いので5~10分程度で現像処理することができうえ、乾燥後、ただちに印刷が可能であるなどの特徴を有しており、フレキソ印刷版として好適に用いられる。フレキソ印刷版は従来のフレキソ印刷版の製版に比べて、製版工程が簡単で、かつ作業時間を大幅に短縮することができる。

【0081】また、感光性組成物層の表面に被覆材層を形成した場合には、感光性組成物層と原画フィルムとの粘着が抑えられ、原画フィルムを容易に脱着でき、その再利用を可能にする。さらに、本発明のフレキソ印刷版は、従来の溶剤タイプのフレキソインキでも印刷可能であるばかりでなく、耐水性インキ性がよいので、大気汚染の面から溶剤タイプのフレキソインキの代わりに用いられつつある水性フレキソインキによる印刷が可能である。

【0082】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、特に断わりのない限り、本実施例において部および%は重量基準である。本発明において、感光性ゴム版は特に断わりのない限り、下記の方法により作製した。

【0083】（感光性ゴム版の作製方法）均一に混合した感光性組成物を2本のカレンダーロール中に供給して、厚さ3mmのシートになるように、2枚の厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィルムの間でカレンダー処理する。その後、空気を吹き付けてシートを冷却して感光性ゴム版を得る。

【0084】なお、感光性ゴム版は、必要に応じて、ポリエチレンテレフタレートフィルムに被覆材を予め塗布したもの（カバーシート）を積層することもできる。また、感光性組成物、感光性ゴム版およびフレキソ印刷版の各特性は、以下のようにして求めたものである。

【0085】（1）加工性

感光性組成物を、6インチロールに80~120℃で巻きつけたときの状況から以下の基準で判断する。

A：ロール巻きつき性がよく、縮みの問題のないもの

C：巻きつき性の悪いもの、粘着性が激しく加工が困難なもの

【0086】（2）アルカリ可溶性

感光性組成物のシートまたは感光性ゴム版の未露光の感光層を、40℃の1%水酸化ナトリウム水溶液中で、ナイロンブラシを用いて溶解除去したときに、シートの厚さの1/3（1mm）を溶解できるまでの時間で示す。

この値が低いほど、アルカリ可溶性が高い。

【0087】（3）硬さ

感光性組成物のシートまたは感光性ゴム版の両面を、それぞれ10分間、照度5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線ランプを用いて露光して硬化物を得る。この硬化物の硬さをJIS K6301に従って測定する。

【0088】（4）耐水性インキ性（膨潤度）

感光性組成物のシートまたは感光性ゴム版の両面を、ネガフィルムを介さずに、それぞれ10分間、照度5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線ランプで露光して得られる硬化シートを、直径3cmの円板状に打ち抜き、市販のフレキソ用耐水性インキ溶液に24時間浸漬したときの膨潤度（浸漬前の重量に対する浸漬後の重量増加率を百分率で表したもの）で示す。この値が低いほど、耐水性インキ性がよい。

【0089】（5）現像速度

感光性組成物のシートまたは感光性ゴム版から3cm四方の小片を6枚切り出して試料を得る。この試料から、現像する側のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥し、感光性フレキソ版用現像機（日本電子精機製JOW-A2-SS型）を使用して、50℃の現像液（2.0

%水溶液)で、3、6、9、12、15、18分間現像する。現像後の各試料を水ですすぎ、70℃で20分間乾燥させる。現像前のシートの厚さおよび乾燥後の各試料の厚さから現像速度(シートを1分間現像した時のその厚さの変化量)を求め、現像性の尺度とする。

#### 【0090】(6) 解像度

感光性組成物のシートの一方向の全面を、5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線ランプを備えた紫外線露光機(日本電子精機製JE-A2-SS型)を用いて露光する。次いで、露光した面と反対側の面(露光していない面)のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥し、光学濃度が3.8の各種テストパターンを含む再現性評価用ネガフィルムをこの面に密着させて、前記露光機で所定の時間、像形成露光する(露光波長は320~400nmである。)。ネガフィルムを剥し、上記の感光性フレキシ版用現像機により、40℃(場合により50℃)の1%水酸化ナトリウム水溶液中でナイロンブラシを用いて未露光部分を溶解除去する。溶解時間は、感光性組成物のシートを1.5mm除去するに必要な時間(上記で求めた現像速度から求める。)現像する。次いで、水ですすぎ、70℃で20分間乾燥し、未露光部分が除去された面を前記光源で10分間再露光して、解像度評価用のレリーフ画像を作成する。

【0091】このレリーフ画像について、50倍の実体顕微鏡で、凸画像部の細線の再現状態と、凹画像部の細線の彫れの状態を観察し、それぞれ下記の基準により評価する。

#### 【0092】0.2mm幅凸細線再現性

凸細線の形状にゆがみや太りがなく、ネガと同一の幅で再現している場合を「完全に再現されている状態」とみなし、下記の基準により評価する。

A:凸細線の形状にゆがみや太りがなく(ネガが完全に再現されている状態)。

B:凸細線がややゆがんでおり、一部太りもみられる(ネガがほぼ再現されている状態)。

C:凸細線のゆがみがひどく、太さも不均一である(ネガの再現が不完全である状態)。

#### 【0093】0.7mm幅凹細線再現性

0.7mm幅、深さ約150μmの凹細線の形状に、波状のギザギザがなく、エッジがシャープであり、凹細線の溝が深く彫られている場合を「ネガが完全に再現されている状態」とみなし、下記の基準で評価する。

A:凹細線の溝が深く、エッジもシャープに彫られている(ネガが完全に再現されている状態)。

B:凹細線の溝は若干浅いが、実用上は支障がない(ネガがほぼ再現されている状態)。

C:凹細線の溝の彫れが浅い(ネガの再現が不完全である状態)。

#### 【0094】網点再現性

65線、5%の網点がネガと同一の状態再現されてい

る場合を「完全に再現されている状態」とみなし、下記の基準で評価する。

A:65線、5%の網点が完全に再現されている(ネガが完全に再現されている状態)。

B:網点が一部欠けている(ネガがほぼ再現されている状態)。

C:網点の欠けがひどい(ネガの再現が不完全である状態)。

いずれの試験においても、評点Aが原画の再現性に優れた印刷版であることを示す。

#### 【0095】(7) ゴム弾性

BS-903、Pt. A. 8トリブソ試験方法に準拠して、レリーフ画像評価用サンプルの平面部を用いて測定を行なう。振子がサンプルを打撃した後の戻り角 $\theta$ を求め、反発弾性値Rを下記式

$$R = [(1 - \cos \theta_0) / (1 - \cos \theta)] \times 100$$

により求め、この値をもとに下記の基準により評価を行なう。なお、 $\theta$ は試験前の振子の角度で、本実施例では45°とした。

【0096】A:反発弾性値が60%以上である。

B:反発弾性値が50%以上、60%未満である。

C:反発弾性値が50%未満である。

反発弾性値が高いほど、ゴム弾性に優れていることを示す。

#### (8) 表面粘着性

感光性組成物層とネガフィルムとの間の粘着の有無を観察する。

#### 【0097】

#### (9) 感光性組成物層の厚みおよび厚み精度の測定

感光性組成物のシートまたは感光性ゴム版を10×10cmの小片に裁断し、(支持体とカバーフィルムの外側から)測厚器(リニアダイヤルゲージ、尾崎製作所製)を用いてシートの厚みtを測定し、次式より厚み精度を求める。

$$\text{版の厚み (mm)} : x = \Sigma t / n$$

$$\text{範囲 (mm)} : R = t_{\max} - t_{\min}$$

上式で求められる範囲(R)が小さいほうが組成物シートの厚み精度が優れていることを表す。但し、nは測定箇所数を、 $t_{\max}$  および  $t_{\min}$  は、それぞれ、測定した厚みの最大値および最小値を示す。

#### 【0098】(10) 感光性組成物シートの反り変形

30cm×10cmに裁断した感光性組成物のシートまたは感光性ゴム版からカバーフィルムを剥がして得た感光性組成物のシートの端面の、表面の平坦な机の面からの持ち上がり高さを測定する。机上からの持ち上がり高さが低いほどシートの収縮性が優れていることを表す。評価は以下の基準による。

A:組成物シートの端面が机上より殆ど持ち上がっていない。

B : 組成物シートの端面が机上より 3 ~ 1 0 mm 持ち上がっている。

C : 組成物シートの端面が机上より 1 1 mm 以上持ち上がっている。

# 【0099】

(11) 組成物層の表面粗さ (Ra) の測定  
1 cm x 1 cm に裁断した感光性ゴム版からカバーフィルムを剥がした後に、その表面粗さを、レーザー顕微鏡 (カラー走査型レーザー顕微鏡、1 LM211、レーザテック社製) を用いて測定する。測定範囲は、200 μm x 200 μm とする。

【0100】表面粗さ Ra が小さい方が組成物シートの平滑性が優れていることを表わす。評価は以下の基準による。

A : 平均表面粗さが 0.3 μm 以下の範囲にある。

B : 平均表面粗さが 0.4 ~ 1.0 μm の範囲にある。

C : 平均表面粗さが 1.1 μm 以上の範囲にある。

# 【0101】

(12) 感光性組成物のシートの成形状態 (発泡状態)  
30 cm x 10 cm の大きさに裁断した厚さ 3 mm の感光性組成物のシート中に存在する気泡の数を目視で観察する。気泡がない方が優れていることを表わす。評価は以下の基準による。

A : 組成物シート中に気泡がみられない。

\*

## 単量体、重合薬剤

	量 (部)
ブタジエン	60
メチルアクリレート	9
磷酸エチレンメタクリレート	20
スチレン	10
ジビニルベンゼン	1
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	4
過硫酸カリウム	0.3
t-ドデシルメルカプタン	0.4
水	200

# 【0105】参考例 2

ジビニルベンゼン、スチレンおよびメチルアクリレートのいずれをも用いず、これらに代えてメチルメタクリレートを 20 部用いたほかは参考例 1 と同様にして、共重合体を得た。

# 【0106】比較参考例

ジビニルベンゼンおよびスチレンを用いず、磷酸エチレンメタクリレートの量を 3 部、メチルアクリレートの量を 3.7 部とするほかは参考例 1 と同様にして、共重合体※

## 配合剤

	量 (部)
共重合体	65
スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS) <sup>1)</sup>	35
液状ポリブタジエン <sup>2)</sup>	50
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-クレゾール (BHT)	

注 1) シェル化学社製、カリフレックス TR, KT-65

2) 日本曹達社製、ニッソー PB, B-1000

\* B : 組成物シート中に小さい気泡が 1 ~ 2 個みられる。

C : 組成物シート中に大きい気泡が存在するか、または小さい気泡が多数存在する。

# 【0102】

(13) 感光性組成物のシートの成形の状態 (透明性)  
30 cm x 10 cm の大きさに裁断した厚さ 3 mm の感光性組成物のシートの透明性を目視で観察する。濁りがない方が優れていることを表わす。評価は以下の基準による。

A : 組成物シートの透明性は実用的に支障のないレベルである。

B : 組成物シートの中に若干の濁りが認められる。

C : 組成物シートの濁りがひどく、パターン再現状態に支障がある。

# 【0103】参考例 1

表 1 に示す単量体および重合薬剤を用いて内容積 10 リットルオートクレーブ中で 50℃ で重合を行ない、重合転化率が 95% に達した時点で停止剤を添加して反応を停止し、水冷してエマルジョンを得た。このエマルジョンを凍結凝固し、クラムを分離し、水洗を行なった後、60℃ で真空乾燥して共重合体を得た。

# 【0104】

## 【表 1】

※を得た。

# 【0107】実施例 1 a

参考例 1 で得た共重合体と表 2 に示す配合剤とをニーダーにより、150℃ で混練し、均一に混練された段階で温度を 120℃ に下げ、表 3 記載の配合剤を添加して、更に混練を続けて感光性組成物を調製した。

# 【0108】

## 【表 2】

## 量 (部)

共重合体	65
スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS) <sup>1)</sup>	35
液状ポリブタジエン <sup>2)</sup>	50

【0109】

\* \* 【表3】

## 配合剤

1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート  
 1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート  
 ベンゾインメチルエーテル  
 メチルヒドロキノン

## 量(部)

10  
 5  
 1  
 0.02

【0110】このようにして得られた感光性組成物の各物性を表4に示す。次に、これらの感光性組成物を2枚の厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィルムに挟み、真空プレスを用いて90~130℃で、厚さ3.0mmとなるように成形したところ、感光性組成物は固形性を保持しており、取り扱い性にも問題はなかった。

【0111】次いで、一方のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥して、感光層の表面に、光学濃度が3.8のネガフィルムを密着させて、市販の感光性樹脂用紫外線露光機(照度5mW/cm<sup>2</sup>、波長320~400nm)で5分間露光を行なった後、1%水酸化ナトリウム※

※ム水溶液で現像したところ、未露光部が完全に溶解除去されて、原画に忠実なフレキソ印刷版が得られた。この印刷版は、ゴム弾性を有しており、硬さ(ショアーA、20℃で測定)は52であった。また、この印刷版を水性インキを用いてフレキソ印刷に供したところ、原画に忠実な印刷物が得られた。

【0112】実施例1b、1c、比較例1a~1c

実施例1aと同様にして、実施例1aと同じ共重合体を用いて表4に示す感光性組成物を調製し、更にフレキソ印刷版を作成した。その物性を表4に示す。

【0113】

【表4】

		実 施 例			比 較 例		
		1 a	1 b	1 c	1 a	1 b	1 c
組成物 (1)	共 重 合 体	65	65	65	30	100	65
	S B S	35	25	—	—	—	—
	S I S 1)	—	10	35	70	—	—
	S B R 2)	—	—	—	—	—	35
	液状ポリブタジエン	50	50	50	50	50	50
	B H T	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
物 性	加 工 性	A	A	A	C	C	A
	耐水性インキ性	2.3	1.7	2.0	1.0	15.5	2.4
	アルカリ可溶性	12	10	7.2	28.0	2.5	80<
	硬さ(ショアーA)	52	45	42	42	57	55
	凸細線再現性	A	A	A	C	B	評価 中止
	凹細線再現性	A	A	A	C	C	
	ゴ ム 弾 性	64	65	61	67	40	

注1) スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体

{シェル化学社製、クレイトンTR1107}

2) スチレン-ブタジエン共重合体

{日本ゼオン製、NS-310}

【0114】表4から明らかなように、磷酸エステル基含有不飽和単量体等を特定の比率で含有する単量体混合

物から得られる共重合体と熱可塑性エラストマーとを特定の比率で含有する本発明の感光性組成物は、加工性およびアルカリ水溶液現像性並びに硬化物の耐水性インキ性および硬さなどに優れ、このものは水溶性の感光性ゴム版用材料として好適である。

【0115】これに対して、熱可塑性エラストマーを過剰に用いた比較例1aでは、未露光部の溶解除去に時間

がかかるうえに、得られた印刷版も原画の再現性に劣るものであった。また、熱可塑性エラストマーを用いなかった比較例1bでは、耐水性インキ性が悪く、原画の再現性にも劣る印刷版しか得ることができなかった。さらに、熱可塑性エラストマーに代えて非熱可塑性のエラストマーを用いた比較例1cでは、版の収縮のため未露光部の溶解除去ができず、印刷版が得られなかったため、\*

\* 解像度およびゴム弾性の評価を中止した。

【0116】実施例2a~2c、比較例2a~2c  
単量体混合物として表5に示すものを用いた以外は、実施例1aと同様にして感光性組成物を得た。その物性を表5に示す。

【0117】

【表5】

		実 施 例			比 較 例		
		2 a	2 b	2 c	2 a	2 b	2 c
共重合体 組 成 (重量部)	ブタジエン	60	60	60	30	60	60
	メチルアクリレート	10	—	29	40	—	10
	エチルアクリレート	—	20	—	—	27	—
	リン酸エチレン	20	20	10	20	3	—
	メタクリレート	—	—	—	—	—	—
	スチレン	10	—	—	10	10	10
	ジビニルベンゼン	—	—	1	—	—	—
	メタクリル酸	—	—	—	—	—	20
物 性	加 工 性	A	A	A	C	A	A
	耐水性インキ性	2.1	2.5	1.4	5.1	0.6	1.5
	アルカリ可溶性	15	10	18	16.5	不溶	不溶
	硬さ (ショアーA)	50	48	51	50	45	65
	凸細線再現性	A	A	A	B	評価 中止	評価 中止
	凹細線再現性	B	A	A	B		
	ゴ ム 弾 性	56	52	50	38		

【0118】表5から明らかなように、本発明に規定する共重合体を用いることにより、加工性およびアルカリ水溶液現像性並びに硬化物の耐水性インキ性および硬さなどが優れた感光性組成物が得られ、このものは水溶性の感光性ゴム版用材料として好適である。

【0119】これに対して、ブタジエン単位の量を少なくした比較例2aでは、未露光部の溶解に時間がかかるうえ、原画の再現性に劣り、強度の低い印刷版しか得られなかった。また、磷酸エステル基含有不飽和単量体の量を減らした比較例2bおよび該単量体に代えてメタクリル酸を用いて得られた共重合体を使用した比較例2c

では、未露光部の溶解除去ができず、印刷版が得られなかったため、解像度およびゴム弾性の評価を中止した。

【0120】実施例3a~3f、比較例3a

参考例1で得られた共重合体を使用して、実施例1aと同様にして、感光性組成物を調製し、さらにフレキソ印刷版を作成した。但し、露光時間は4分である。表6に示す現像液を用いて、実施例1aと同様の評価を行なった。結果を表6に示す。

【0121】

【表6】

	現像液組成	現像液 pH	現像速度 (mm/分)	1.5mm 現像時間 (分)	0.2mm 凸細線 再現性	0.7mm 凹細線 再現性	網点 再現性	耐水性 インキ性
3a	ヤシ油脂肪酸ジエタノールアルミド(2.0%水溶液)	9.5	0.21	7.1	A	A	A	1.7
3b	アクリル酸スチレンコハク酸ナトリウム(2.0%水溶液)	7.7	0.12	12.5	A	A	A	1.9
3c	直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(2.0%水溶液)	7.6	0.12	12.5	A	A	A	1.8
3d	ポリオキシエチレンラウリルエーテル <sup>1</sup> (2.0%水溶液)	7.6	0.087	17.2	A	A	A	2.0
3e	テカリルトリナチルアゾニウムクロリド(2.0%水溶液)	6.6	0.063	23.8	B	B	C	2.5
3f	炭酸ナトリウム(1.0%水溶液)	11.6	0.087	17.2	B	B	B	3.2
3a	水	6.8	0.02	75	C	B	C	1.7

注 #1 エチレンオキシサイド付加数 9

#2 比較例

## 【0122】実施例3g

参考例2で得られた共重合体を使用する以外は、実施例3aと同様の操作を行なったところ、原画の再現性に優れた印刷版を、短時間で得ることができた。さらに、水洗インキを用いてフレキソ印刷に供したところ、原画に忠実な印刷物が得られた。結果を表7に示す。

## 【0123】比較例3b

40 比較参考例1で得られた共重合体を用いた以外は、実施例3aと同様の評価を行なったが、感光性組成物とブラシとの摩擦が大きすぎて該組成物が現像機から脱離してしまったため現像を中止した。このため、印刷版を得ることができなかった。結果を表7に示す。

## 【0124】

【表7】

31		32		
		実 施 例		比較例
		3 a	3 g	3 b
共重合体 組 成 (重量部)	ブタジエン	60	60	60
	メチルアクリレート	9	—	37
	メチルメタクリレート	—	20	—
	リン酸エチレン メタクリレート	20	20	3
	スチレン	10	—	—
	ジビニルベンゼン	1	—	—
物 性	現像速度 (mm/分)	0.21	0.18	現 像 で き ず
	1.5 mm現像時間	7.1	8.3	
	0.2 mm凸細線再現性	A	A	
	0.7 mm凹細線再現性	A	A	
	網点再現性	A	B	
	耐水性インキ性	1.7	1.9	0.8

【0125】表6および表7の結果に示されるように、原画の再現性に優れたフレキシ印刷版を短時間で得ることができ、得られたフレキシ印刷版を水性インキを用いてフレキシ印刷に供したところ、原画に忠実な印刷物が得られた。特に現像液として、アニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤を使用した場合には、現像時間が短くて済み、しかも解像度および耐水性インキ性に優れることが分かる。この特長は、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミドを使用した場合に顕著である。

#### 【0126】参考例3

けん化度70モル%のポリビニルアルコール10部と水90部とから成る被覆材用溶液を調製し、これを厚さ1\*

\* 25 $\mu$ mのポリエステルフィルムの表面に、1/10.00インチコーターを用いて塗布し、110℃の乾燥機中で1分間乾燥させて、表面に被覆材層を有するポリエステルフィルム(カバーフィルム)Pを作成した。続いて、エチルセルロース10部とクロロホルム90部とからなる被覆用溶液を調整し、同様の方法にてカバーフィルムCを作成した。

#### 【0127】実施例4a

表8に示す単量体及び重合薬剤を用いるほかは参考例1と同様にして、共重合体を得た。

#### 【0128】

【表8】

#### 単量体、重合薬剤

ブタジエン	50
ブチルアクリレート	35
燐酸エチレンメタクリレート	15
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	2
過硫酸カリウム	0.3
t-ドデシルメルカプタン	0.4
水	200

#### 量(部)

【0129】次に、この共重合体100部に対し、光重合性エチレン性不飽和単量体としてノナエチレングリコールジメタクリレート20部、ノナエチレングリコールアクリレート20部、光重合開始剤としてベンゾインメチルエーテル1.5部および保存安定剤としてヒドロキ

ノン0.2部を加え、ブラベンダーで10分間、80℃で混練して感光性組成物を調製した。

【0130】次に、この組成物を2枚の厚さ125 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムに挟み、真空プレスを用いて厚さ3.0mmとなるように成形を行なっ

た。次いで、片面のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥し、感光層表面に参考例3で得られた被覆材層を有するポリエチレンテレフタレートフィルムの被覆材層を重ね、ローラーで圧着した。得られた感光性ゴム版の、他面（被覆材層を有しない面）のポリエチレンテレフタレートフィルム面の全面に紫外線を照射して裏露光を行なったのち、被覆材を重ねた面の上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除き、光学濃度3.8のネガフィルムを感光層に密着させて、市販の感光性樹脂用紫外線露光機（照度 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 、露光波長 $320\sim 400\text{nm}$ ）で5分間露光を行なった後、1%水酸化ナトリウム水溶液を用いて現像したところ、未露光部が完全に溶解除去されて、原画に忠実なフレキソ印刷版が得られた。この印刷版はゴム弾性を有しており、硬さ（ショアーA、 $20^\circ\text{C}$ で測定）は59であった。また、この印刷版を水性インキを用いてフレキソ印刷に供したところ \*

#### 配合剤

	量(部)
共重合体	65
スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS) <sup>1)</sup>	35
液状ポリブタジエン <sup>2)</sup>	40
2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル- <i>p</i> -クレゾール	2

注1) シェル化学社製、カリフレックスTR, KX-65

2) 日本曹達社製、ニッソーPB, B-1000

この組成物を用いて、実施例4aと同様の手法でフレキソ印刷版を得、その評価を行なった。結果を表10に示す。

【0134】比較例4d

カバーフィルムPに代えてカバーフィルムCを使用する

\*ろ、原画に忠実な印刷物が得られた。結果を表10に示す。

【0131】実施例4b~4d、比較例4a~4c

単量体として表10に示すものを用いた以外は、実施例4aと同様にして共重合体を得、感光性組成物の調製以後の操作も、実施例4aと同様にして行なった。結果を表10に示す。

【0132】実施例4e

表9に示す配合剤を、実施例4dと同様にして得られた共重合体とともに、ニーダーで混練温度 $150^\circ\text{C}$ で混練して、均一に混練された段階で温度を $110^\circ\text{C}$ に下げ、表3に示す配合剤を添加し、更に10分間混練して感光性組成物を調製した。

【0133】

【表9】

ほかは実施例4aと同様にして、フレキソ印刷版を得た。その評価結果を表10に示す。

【0135】

【表10】

	実 施 例						比 較 例			
	4 a	4 b	4 c	4 d	4 e		4 a	4 b	4 c	4 d
共重合体 組 成 (重量部)	ブタジエン	50	50	50	50		30	50	50	50
	ブチルアクリレート	35	25	-	-		45	-	35	35
	エチルアクリレート	-	-	34.6	24.6		-	47	-	-
	リン酸エチレン	15	15	15	15		15	3	-	15
	メタクリレート	-	10	-	10		10	-	-	-
	スチレン	-	-	0.4	0.4		-	-	-	-
カバークレーム	ジビニルベンゼン	-	-	-	-		-	-	15	-
	メタクリル酸	-	-	-	-		-	-	-	-
物 性	表面粘着性	なし	なし	なし	なし		なし	なし	なし	なし
	耐水性インキ性	2.3	2.0	1.8	1.8		5.3	4.7	8.2	像現せず
	アルカリ可溶性	3.6	4.5	4.1	3.9		4.8	不溶	不溶	評価中止
	硬さ (ショア-A)	59	54	58	55		53	58	64	評価中止
	凸細線再現性	A	A	A	A		B	評価中止	評価中止	評価中止
	凹細線再現性	B	A	A	A		C	評価中止	評価中止	評価中止
物 性	ゴム弾性	B	B	B	B		A	評価中止	評価中止	評価中止

【0136】表10から明らかなように、感光性組成物を被覆材で被覆することにより、ネガフィルムとの粘着が防止されてネガフィルムを容易に脱着でき、水性インキに対して膨潤せず、しかも再現性に優れたレリーフを容易に形成することができる感光性ゴム版が得られる。このレリーフが形成されたフレキシ印刷版を用いて、微細なパターンに至るまで原画に忠実な印刷物を得ることができる。

【0137】これに対し、ブタジエン単位の量を少なくした比較例4aでは、耐水性インキ性が悪いうえ、原画の再現性に劣り、強度の低い印刷版しか得られなかった。また、磷酸エステル基含有不飽和単量体の量を減らした比較例4b、該単量体に代えて酸性モノマーを用いて得られた共重合体を使用した比較例4cでは、未露光部の溶解除去ができず、印刷版が得られなかったため、

解像度およびゴム弾性の評価を中止した。さらに、エチルセルロースを被覆材として用いた比較例4dでは表面粘着性はないものの、1%水酸化ナトリウム水溶液にて不溶のため現像せず、パターンを形成しなかったため評価を中止した。

#### 【0138】実施例5a

参考例1で得た共重合体65部、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)【カリフレックスTR1116(シェル化学社製)】35部および2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.2部を、リボンブレンダーで予備混合した後に、二軸押出機に自動的に計量して供給した。押出機中では上記予備混合物を溶解混合した後、予め加温、攪拌溶解した表11の組成の溶解液をポンプで圧送して押出機の間部分から注入し、上記溶解混合物と溶解液との混練を行ない、途中で

37

脱気、濾過を行なった後、感光性組成物として120℃のダイを通して押し出した。

【0139】この感光性組成物を使用して、上記方法により感光性ゴム版を作製した。この感光性ゴム版について\*

## 成分

液状ポリブタジエンゴム <sup>1)</sup>	
1, 6ヘキサジオールジアクリレート	
ベンゾインジメチルエーテル	
メチルヒドロキノン	

## 量(部)

50
15
1
0.02

注) \*1) ニッソーPB, B-1000 (日本曹達社製)

## 【0141】実施例5b

共重合体等の組成を表12のように変更するほかは実施例5aと同様にして、感光性組成物を得、これから感光性ゴム版を作製した。この感光性ゴム版について、各特※

\*て、各特性を評価した。結果を表13に示す。

【0140】

【表11】

※性を評価した。結果を表13に示す。

【0142】

【表12】

## 成分

共重合体	
スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS) <sup>1)</sup>	
スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS) <sup>1)</sup>	
2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	

## 量(部)

65
25
10
0.2

注) \*1) カリフレックスTR1116 (シェル化学社製)

\*2) クレイトンTR1107

## 【0143】実施例5c~5e、比較例5a~5b

感光性組成物の組成およびダイの温度を表13のように変更するほかは実施例5aと同様にして、感光性組成物を得、これから感光性ゴム版を作製した。これらの各感光性ゴム版について、各特性を評価した。結果を表13に示す。

## 【0144】実施例5f

表2に示す各成分を150℃のニーダーを用いて混練した。均一な混練物が得られた段階で混練温度を120℃に下げ、表3に示す各成分(但し、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレートに代えて1, 6-ヘキサジオールジアクリレートを使用した。)を添加して、更に混練を続けて、感光性組成物を得た。この組成物を厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレート支持体に挟み、真空プレスを用いて厚さが3mmになるようにシート成形して、感光性ゴム版を作製した。この感光性ゴム

版について、各特性を評価した。結果を表13に示す。

## 【0145】実施例5g

表2に示す各成分を、トリクロロエタンとトルエンとの重量混合比率40/60の混合溶媒に濃度30%となるように溶解した。この溶液に表3に示す各成分(但し、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレートに代えて1, 6-ヘキサジオールジアクリレートを使用した。)を添加して、攪拌混合して均一混合液を得た。

【0146】次にこの均一混合液を、厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレート支持体上に設けた厚み3.0mmの枠型の中に流延し、乾燥した。さらに流延と乾燥とを繰り返して、所定厚みのシートとして、感光性ゴム版を得た。この感光性ゴム版について、各特性を評価した。結果を表13に示す。

【0147】

【表13】

	実 施 例							比 較 例	
	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g	5a	5b
共 重 合 体	65	65	65	65	65	65	65	-	30
SBS	35	25	35	-	35	35	35	100	70
SIS <sup>1)</sup>	-	10	-	35	-	-	-	-	-
SBR <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
組成物の混練 とシート成形	押出機 ↓ ダイ ↓ カレンダー	押出機 ↓ ダイ ↓ カレンダー	押出機 ↓ ダイ ↓ カレンダー	押出機 ↓ ダイ ↓ カレンダー	押出機 ↓ ダイ ↓ カレンダー	ニーダー ↓ ローラー ↓ プレス	溶剤溶解 ↓ 木枠乾燥 ↓ プレス	押出機 ↓ ダイ ↓ カレンダー	押出機 ↓ ダイ ↓ カレンダー
ダイ 温度 (°C)	120	120	140	120	160	-	-	120	120
発泡状態	A	A	A	A	A	A	B	A	A
シートの張り状態	A	A	A	A	B	A	B	A	A
版の厚み (mm)	3.01	3.03	3.02	3.04	3.04	3.04	3.08	3.08	3.04
範 囲 (R・mm)	0.016	0.017	0.014	0.021	0.052	0.052	0.108	0.070	0.042
シートの反り変形	A	A	A	A	B	B	B	B	B
シートの表面粗さ	A	A	A	A	B	B	B	B	B
現像液可溶性	12.5	9.8	14.0	11.8	25.0	12.0	11.8	不 溶	28.0
凸凹線再現性	A	A	A	A	B	A	A	不 可	C
凹線線再現性	A	A	A	A	B	A	A	不 可	C

【0148】表13の結果から、本発明の感光性組成物を使用したときには、現像性や解像度に優れるフレキシ印刷版が得られるのに対して、組成が本発明の規定を外れる範囲の感光性組成物を使用したときは、アルカリ現像液で現像ができないか、現像ができて解像度が著しく劣るフレキシ印刷版しか得られないことが分かる。ま\*

\* た、本発明の感光性組成物のシートの成形をダイを使用して行なったときは、厚み精度および平滑性に優れたシートが得られ、原画の再現性にも優れること、特にダイの温度が140℃以下のときは、これらの特性が特に優れたフレキシ印刷版が得られることが分かる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 F 7/038

識別記号

F I

G 0 3 F 7/038

(72) 発明者 上野 春夫  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1  
号 日本ゼオン株式会社研究開発センタ  
ー内

(72) 発明者 小西 一郎  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1  
号 日本ゼオン株式会社研究開発センタ  
ー内

(72) 発明者 白井 達夫  
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1  
号 日本ゼオン株式会社研究開発センタ  
ー内

(56) 参考文献 特開 平 4 - 67041 (J P, A)  
特開 昭 54 - 110287 (J P, A)  
特開 昭 50 - 70102 (J P, A)  
特開 平 3 - 100552 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. <sup>6</sup>, D B 名)

G03F 7/032

C08F 222/06

C08F 230/02

G03F 7/027

G03F 7/038